

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

DI MEO, et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: August 1, 2003

Attorney Dkt. No.: 108910-00112

For: A PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROPOLYETHERS
ACYL-FLUORIDE ENDED BY REDUCTION OF THE CORRESPONDING
PEROXIDIC PERFLUOROPOLYETHERS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: August 1, 2003

Sir:

The benefit of the filing date(s) of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

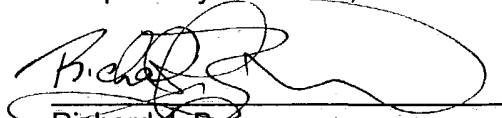
Foreign Application No. MI2002 A 001733, filed August 1, 2002 in Italy.

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,


Richard J. Berman
Registration No. 39,107

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
RJB/cam



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. MI2002 A 001733

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

9 GIU. 2003

Roma, li

IL DIRIGENTE

Ing. DI CARLO

[Handwritten signature]

I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on August 1, 2002 (No. MI2002 A 001733)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

A handwritten signature, appearing to be 'DS', is written over a horizontal dashed line.

Ministry of the Productive Activities

General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness

Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2002 A 001733

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minutes.

Rome, JUNE 9, 2003

Signed for the Director

Eng. DI CARLO

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2656/031

A. APPLICANT(I)

applicant's code ☐ residence code ☐
1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003297390159
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof. ref. no. ☐
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151
Name of parent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./divis.):

"A PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROPOLYETHERS ACYL-FLUORIDE ENDED BY
REDUCTION OF THE CORRESPONDING PEROXIDIC PERFLUOROPOLYETHERS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name Surname, name
1) DI MEO ANTONELLA 1) CLAUDIO TONELLI
2) PICOZZI ROSALDO 2)

F. PRIORITY:

priority code ☐
country type number date
1) 2)
2) 2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 20 description with abstract and claims.
2) RES/YES no drawing figures
3) RES/YES power of attorney
4) 1 RES/YES/NO designation of inventor
5) RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations
6) RES/YES/NO authorisation
7) RES/YES/NO complete name of applicant
8) receipt for payment of fee Euro 188,51= date
Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 01/08/2002 THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A. MILANO code 15
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2002A 001733 Reg. A

Year 2002 day 1st of the month of August

The above mentioned applicant(s) has (have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 100 additional pages for the
granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE THE REPRESENTATIVE INFORMED ABOUT THE LETTER No. 423 of 03/01/2001
CARRIES OUT THE FILING WITHOUT THE POWER OF ATTORNEY

THE DELEGATE

Official
stamp

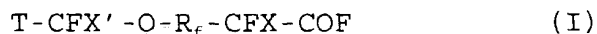
THE REGISTRAR

M. CORTONESI

A PROCESS FOR THE PREPARATION OF PERFLUOROPOLYETHERS
ACYL-FLUORIDE ENDED BY REDUCTION OF THE CORRESPONDING
PEROXIDIC PERFLUOROPOLYETHERS

ABSTRACT

A process for the preparation of perfluoropolyethers of formula:



wherein:

$T = COF, F, C_1-C_3$ perfluoroalkyl;

$X, X' = -F, -CF_3$;

$R_f = -(C_2F_4O)_m(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_p(CF(CF_3)O)_q-$, the sum $n+m+p+q$ ranges from 2 to 200,

by reduction with hydrogen of the corresponding peroxidic perfluoropolyethers, in the presence of a catalyst formed by metals of the VIII group supported on metal fluorides, at a temperature from 20°C to 140°C, and at a pressure between 1 and 50 atm.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

The present invention relates to a process for the preparation of perfluoropolyethers (PFPE) wherein at least one end group is an acyl fluoride -COF group.

More specifically the invention relates to a process for the preparation of perfluoropolyethers functionalized with -COF groups with substantially quantitative conversions and selectivity higher than 95%, preferably higher than 99%, starting from peroxidic perfluoropolyethers by reduction in the presence of catalysts, wherein the catalyst shows a very high duration, even over six months.

Processes for preparing perfluoropolyethers functionalized with -COF groups by dissociation of perfluoropolyethers by a thermal treatment at a temperature in the range 150°C-300°C in the presence of fluorides, oxides, oxyfluorides of Al, Ti, V, Co or Ni, are known in the prior art. See for example USP 4,788,257 and USP 4,755,330. However in said processes a mixture of products is obtained wherein the amount of perfluoropolyethers containing -COF groups is at most 30% by moles.

The chemical reduction is also known, for example with

iodides KI type or with an iodine/SO₂ mixture, in protic environment, of peroxidic perfluoropolyethers to give functional derivatives of the -COOR type wherein R is hydrogen or alkyl. The transformation of the -COOH end groups optionally obtained by hydrolysis of the corresponding esters into -COF groups is carried out by fluorination with suitable fluorinating agent (for example SF₄) or by chlorination with SOCl₂ and subsequent exchange of chlorine with fluorine by treatment with an inorganic fluoride. Said transformation requires complex and very expensive processes from an industrial point of view. Besides in said chemical reduction processes the use of a protic solvent is required with consequent increase of the environmental impact and of the total costs of the process. See for example USP 3,847,978.

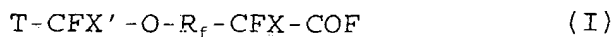
A process is also known, for example from USP 3,847,978, for the preparation of functional perfluoropolyethers ended with the -COF group by reduction of peroxidic perfluoropolyethers with hydrogen in the presence of catalysts formed by metals of the VIII group in a finely subdivided form, optionally supported on carbon or on aluminum oxide, in the presence or in absence of a solvent or of a liquid dispersing agent. However said catalytic reduction process using the finely subdivided metals of the VIII group does not result advantageous since to obtain good reaction rates and complete

peroxide conversion an high catalyst amount is required. This implies an increase of the production costs. Furthermore the use of finely subdivided metals causes problems in the plant running in the separation step of the reduction compound. Indeed in the compound filtration step there are significant catalyst losses unless very complicated systems are used for its recovery. This causes a further increase of the costs and a reduced system efficiency.

The use of supported metals on carbon and alumina, as described in said patent, is furthermore disadvantageous since it has been noticed a rapid decay of the catalytic activity in the time making the process industrially barely cheap.

It has now been unexpectedly and surprisingly found that it is possible to avoid the drawbacks of the above mentioned prior art with significant advantages as regards the catalyst duration and the obtainment of high selectivities in functional perfluoropolyethers containing acyl fluoride -COF end groups with productivity equal to at least 1.2 kg of perfluoropoly-
ether with -COF end groups for gram of catalyst.

It is therefore an object of the present invention a process for the preparation of functional perfluoropolyethers having at least one acyl-fluoride -COF end group of formula

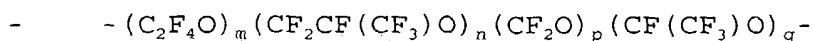


wherein:

T is equal to COF, F, C₁-C₃ perfluoroalkyl;

X, X', equal to or different from each other, are F or -CF₃;

R_f is selected from:



wherein

the sum n+m+p+q ranges from 2 to 200,

the (p+q)/(m+n+p+q) ratio is lower than or equal to 10:100, preferably comprised between 0.5:100 and 4:100,

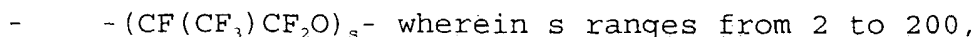
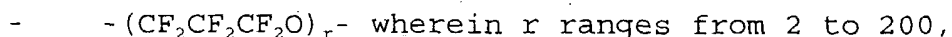
the n/m ratio ranges from 0.2 to 6, preferably from 0.5

to 3; m, n, p, q, are equal to or different from each other and when m, n range from 1 to 100, preferably from

1 to 80, then p, q range from 0 to 80, preferably from 0

to 50; the units with n, m, p, q indexes being

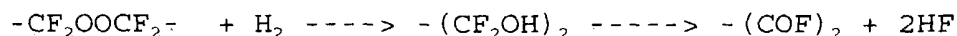
statistically distributed along the chain,



by reduction of the corresponding perfluoropolyethers containing peroxidic bonds, obtainable by photooxidation of tetrafluoroethylene and/or perfluoropropene, using gaseous hydrogen in the presence of a catalyst comprising metals of the VIII group supported on metal fluorides, optionally in the presence of perfluorinated solvents inert under the reaction conditions, at a temperature from 20°C to 140°C, preferably

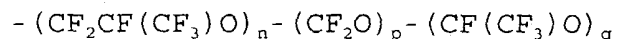
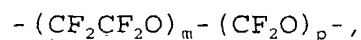
from 80°C to 130°C and at a pressure between 1 and 50 atm, preferably between 1 and 10 atm.

The hydrogenation reaction of the peroxidic groups can be schematically represented as follows:



The process can be carried out in a continuous or discontinuous way, preferably by removing the HF formed during the reaction, for example by the same inlet hydrogen flow.

The preferred structures of the perfluorooxyalkylene chain R_f are selected from the following:



wherein the indexes have the above mentioned meanings.

As metals of the VIII group, Pd, Pt, Rh, preferably Pd can be mentioned.

The preferred metal fluorides usable as supports are simple, complex metal fluorides or their mixtures, solid under the reaction conditions, excluding those forming in the presence of HF stable hydrofluorides, such for example KF or NaF or showing a solubility in HF higher than 10% by weight.

More preferably the metal fluorides are selected from the group consisting of CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , still more preferably CaF_2 .

The concentration of the VIII group metal on the support

is comprised between 0.1% and 10% with respect to the catalyst total weight, preferably between 1% and 2% by weight.

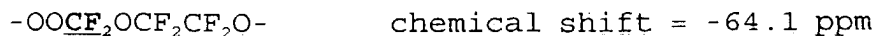
The used catalyst amount is in the range 1%-10%, preferably 1%-5% by weight with respect to the peroxidic perfluoropolyether to be reduced.

Some illustrative but not limitative Examples of the invention follow.

EXAMPLES

- The oxidizing power (OP) of the peroxidic perfluoropolyether, defined as grams of active oxygen for 100 grams of compound, is determined by reacting a known amount of peroxidic perfluoropolyether dissolved in an inert fluorinated solvent (Alcofrene 113) with an alcoholic sodium iodide solution and potentiometrically titrating, with a solution having a known sodium thiosulphate titre, the iodine developed from said reaction.
- The number average molecular weight, the content of -COF end groups and the C_2F_4O/CF_2O ratio in the PFPE are determined by $NMR^{19}F$ spectroscopy (Varian XL 200 spectrophotometer). The attributions of the peaks characteristic of the peroxidic PFPE and of the acyl fluoride PFPE are reported.

Peroxidic PFPE:



-OOCCF₂OCF₂O- chemical shift = -66.1 ppm

-OOCCF₂CF₂OCF₂- chemical shift = -95 ppm

PFPE fluoride:

-OCF₂CF₂OCF₂COF chemical shift = -77 ppm

-OCF₂OCF₂COF chemical shift = -79 ppm

-OCF₂COF chemical shift = +12 ppm

EXAMPLE 1

In a 0.5 l AISI 316 stirred, jacketed autoclave with heating/cooling possibility, equipped with:

- bubbler with AISI filtering septum used both for the hydrogen or nitrogen introduction and for the compound filtration at the end of the reaction,
 - probe for the temperature determination,
 - condenser (gas/liquid separator) with return of the liquid phase into the autoclave and with the gas outlet connected through a pressure regulation valve to a disposal apparatus based on caustic potash circulation,
- are introduced 10 g of catalyst formed by Pd supported on CaF₂, containing 1.5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight, and 400 g of peroxidic perfluoropolyether obtained by photooxidation of the tetrafluoroethylene prepared according to USP 3,847,978, having a number average molecular weight equal to 83,400 wherein m/p = 0.75, and a (OP) = 1.03.

The mixture is heated in nitrogen flow at 125°-130°C and

hydrogen is introduced for 30 minutes with a 15 NL/h flow at an operating pressure of 3 atm. It is cooled to 20°C in nitrogen flow and samples are drawn to analytically check the oxidizing power. When the reaction is complete, i.e. when an OP equal to zero is reached, 185 g of compound are discharged by filtration while 145 g of the same remain in the autoclave to be used as solvent for the subsequent tests and for the subsequent example.

The compound is characterized by NMR¹⁹F and it results to be an acid fluoride of formula (I) wherein $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, and results to have a number average molecular weight equal to 1,500, $m/p = 0.75$, and an average functionality due to the $-\text{COF}$ groups equal to 1.96.

The test has been repeated with the same modalities by using everytime about 300 g of the same peroxidic perfluoropolyether and the catalyst used in the previous test. After a cycle of 30 consecutive tests no catalyst deactivation is evident.

EXAMPLE 2

In the equipment of the Example 1 containing 145 g of the obtained acid fluoride, 10 g of Pd/BaF_2 catalyst containing 1.5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight and 350 g of the peroxidic perfluoropolyether used in the Example 1, are introduced.

It is heated in nitrogen flow to 125°-130°C and hydrogen is introduced for 30 minutes with a 15 NL/h flow at a operating pressure of 3 atm. It is cooled to 20°C in nitrogen flow and samples are drawn to analytically check the oxidizing power. When the reaction is complete, 120 g of the compound are discharged by filtration while 145 g of the same remain in the autoclave to be used as solvent for the subsequent tests and for the subsequent example.

The compound is characterized by NMR¹⁹F and it results to be an acid fluoride of formula (I) wherein $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, and results to have a number average molecular weight equal to 1,540, $m/p = 0.75$, and an average functionality due to the $-\text{COF}$ groups equal to 1.96.

The test has been repeated with the same modalities using everytime about 300 g of the same peroxidic perfluoropolyether and the catalyst used in the previous test. After a cycle of 30 consecutive tests no catalyst deactivation is evident.

EXAMPLE 3

10 g of Pd/AlF_3 catalyst containing 1.5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight and 300 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1, are introduced into the equipment of the Example 1. It is heated in nitrogen flow to 125°-130°C and hydrogen is introduced for 30 minutes with a 15 NL/h flow at a operating pressure of 3 atm. It is cooled to

20°C in nitrogen flow and samples are drawn to analytically check the oxidizing power. When the reaction is complete, 100 g of the compound are discharged by filtration while 145 g of the same remain in the autoclave to be used as solvent for the subsequent tests and for the subsequent example.

The compound is characterized by NMR¹⁹F and it results to be an acid fluoride of formula (I) wherein $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, and results to have a number average molecular weight equal to 1,520, $m/p = 0.75$, and an average functionality due to the $-\text{COF}$ groups equal to 1.96.

The testing is repeated with the same modalities by refeeding everytime about 300 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and the catalyst used in the previous test. After a cycle of 30 consecutive tests no catalyst deactivation is evident.

EXAMPLE 4

10 g of Pd/MgF_2 catalyst containing 1.5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight and 388 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1, are introduced into the equipment of the Example 1. It is heated in nitrogen flow to 125°-130°C and hydrogen is introduced for 30 minutes with a 15 NL/h flow at a operating pressure of 3 atm. It is cooled to 20°C in nitrogen flow and samples are drawn to analytically check the oxidizing power. When the reaction is complete, 175

g of compound are discharged by filtration while 145 g of the same remain in the autoclave to be used as solvent for the subsequent tests and for the subsequent example.

The compound is characterized by NMR¹⁹F and it results to be an acid fluoride of formula (I) wherein $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, and results to have a number average molecular weight equal to 1,500, $m/p = 0.75$, and an average functionality due to the $-\text{COF}$ groups equal to 1.96.

The testing is repeated with the same modalities by refeeding everytime about 300 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and the catalyst used in the previous test. After a cycle of 30 consecutive tests no catalyst deactivation is evident.

EXAMPLE 5 (comparative)

3 g of a Pd/C catalyst containing 5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight and 300 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1, are introduced into the equipment described in the Example 1. One proceeds then as described in the Example 1 and when the reaction is complete ($\text{OP} = 0$), 102 g of compound are obtained which are discharged by filtration while 145 g of the same compound remain in the autoclave to be used as solvent for the subsequent tests and for the subsequent example.

The compound is characterized by NMR¹⁹F and it results to

be an acid fluoride of formula (I) wherein $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, and results to have a number average molecular weight equal to 1,500, $m/p = 0.75$, and an average functionality due to the $-\text{COF}$ groups equal to 1.96.

The test has been repeated with the same modalities by using about 300 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and the catalyst used in the previous test.

The compound obtained in this second test shows an OP equal to 0.11, value showing an incomplete reduction of the peroxidic perfluoropolyether.

After five reuses the catalyst is completely deactivated.

EXAMPLE 6 (comparative)

3 g of a Pd/BaSO_4 catalyst containing 5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight and 300 g of the peroxidic perfluoropolyether used in the Example 1, are introduced into the equipment described in the Example 1. One proceeds then as described in the Example 1 and when the reaction is complete ($\text{OP} = 0$), 104 g of compound are obtained and discharged by filtration, while 145 g of the same compound remain in the autoclave to be used as solvent for the subsequent tests.

The compound is characterized by NMR^{19}F and it results to be an acid fluoride of formula (I) wherein $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, and results to have a number average molecular weight equal to 1,496, $m/p = 0.75$, and an average functionality due

to the -COF groups equal to 1.96.

The test has been repeated with the same modalities by using about 300 g of peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and the catalyst used in the previous test. After eight consecutive tests there is no complete conversion (residual OP = 0.09).

After eleven reuses it results a residual OP equal to 0.81.

EXAMPLE 7

15.2 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and 0.45 g of Pd/CaF₂ catalyst containing 1.5% of Pd by weight with respect to the catalyst weight, are introduced into a 50 ml capped fluorinated polymeric test tube, stirred with a magnet and equipped with a thin bubbling pipe to introduce hydrogen and nitrogen at atmospheric pressure and with an outlet connected to a bubble-counter to visualize the gas flow.

It is heated at 120°-125°C and hydrogen is introduced from the bubbler by controlling the outflow flowing from the bubble-counter.

It is hydrogenated for about 4 hours. It is cooled to room temperature in nitrogen flow and the compound is discharged by filtration.

The NMR¹⁹F analysis shows the disappearance of the

peroxidic bonds and their complete transformation into the corresponding acyl fluorides.

The test is repeated with the same modalities everytime by feeding the catalyst recovered from the previous test and about 15 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1.

After a cycle of 30 consecutive tests no deactivation of the catalyst is evident.

EXAMPLE 8

The Example 7 is repeated by using 14.99 g of peroxidic perfluoropolyether and 0.45 g of Pt/CaF₂ catalyst containing 1.5% by weight of Pt with respect to the catalyst weight.

The operations of the previous Example are repeated. After 4 hours it is cooled to room temperature in nitrogen flow and the compound is recovered by filtration.

The NMR¹⁹F analysis shows the disappearance of the peroxidic bonds and the complete transformation of the peroxidic perfluoropolyethers into the corresponding acyl fluorides.

The test is repeated with the same modalities everytime time by refeeding the catalyst recovered from the previous test and about 15 g of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 1.

After a cycle of 30 consecutive tests no deactivation of

the catalyst is evident.

EXAMPLE 9

Example 7 is repeated by using 15.14 g of peroxidic perfluoropolyether and 0.45 g of Rh/CaF₂ containing 1.5% of Rh by weight with respect to the catalyst.

The operations of the previous Example are repeated. After 4 hours it is cooled to room temperature in nitrogen flow and the compound is recovered by filtration.

The NMR¹⁹F analysis shows the disappearance of the peroxidic bonds and the complete transformation of the peroxidic perfluoropolyethers into the corresponding acyl fluorides.

The test is repeated with the same modalities by refeeding the catalyst recovered from the previous test and about 15 g of peroxidic perfluoropolyether.

After a cycle of 30 consecutive tests no deactivation of the catalyst is evident.

EXAMPLE 10 (comparative)

10 g of peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and 0.3 g of Pd/CaF₂ catalyst containing 1.5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight, are introduced into the equipment described in the Example 7.

It is heated up to 130°C and it is left at said temperature for 5 hours without feeding hydrogen.

It is cooled to room temperature, it is diluted with

inert fluorinated solvent and the compound is recovered by filtration. The solvent is distilled at low temperature (40°C) and at reduced pressure while the compound is analyzed by titration and by NMR analysis. The initial peroxidic perfluoropolyether structure and its OP result unchanged.

EXAMPLE 11 (comparative)

10 g of peroxidic perfluoropolyether of the Example 1 and 0.3 g of Pd/CaF₂ catalyst containing 1.5% by weight of Pd with respect to the catalyst weight, are introduced into the equipment described in the Example 7.

It is heated up to 150°C and it is left at said temperature for 5 hours without feeding hydrogen.

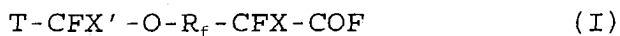
It is cooled to room temperature, it is diluted with inert fluorinated solvent and the compound is recovered by filtration.

The solvent is distilled at low temperature (40°C) and at reduced pressure while the compound is analyzed by titration and by NMR analysis.

The OP of the obtained compound results to be equal to 0.95, corresponding to a conversion of the peroxidic groups equal to 5% with formation of 0.1 mmole of -COF groups (20% of the converted compound).

CLAIMS

1. A process for the preparation of perfluoropolyethers having at least one -COF end group of formula:

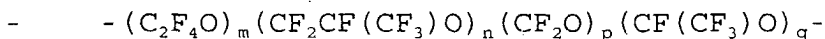


wherein:

T is equal to COF, F, C₁-C₃ perfluoroalkyl;

X, X', equal to or different from each other, are F or -CF₃;

R_f is selected from:



wherein:

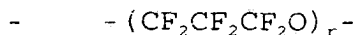
the sum n+m+p+q ranges from 2 to 200,

the (p+q)/(m+n+p+q) ratio is lower than or equal to 10:100, preferably comprised between 0.5:100 and 4:100,

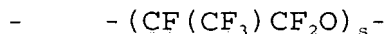
the n/m ratio ranges from 0.2 to 6, preferably from 0.5 to 3;

m, n, p, q, are equal to or different from each other and when m, n range from 1 to 100, preferably from 1 to 80, then p, q range from 0 to 80, preferably from 0 to 50;

the units with n, m, p, q indexes being statistically distributed along the chain,



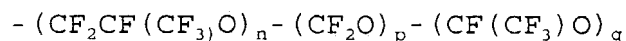
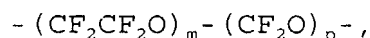
wherein r ranges from 2 to 200,



wherein s ranges from 2 to 200,

by reduction of the corresponding perfluoropolyethers containing peroxidic bonds, using gaseous hydrogen in the presence of a catalyst comprising metals of the VIII group supported on metal fluorides, optionally in the presence of perfluorinated solvents inert at a temperature from 20°C to 140°C, preferably from 80°C to 130°C and at a pressure between 1 and 50 atm, preferably between 1 and 10 atm.

2. A process according to claim 1 wherein R_f is selected in the group formed by:



3. A process according to claims 1-2 wherein the metal of the VIII group is Pd, Pt, Rh, preferably Pd.
4. A process according to claims 1-3 wherein the metal fluoride is selected in the group consisting of CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , preferably CaF_2 .
5. A process according to claims 1-4 wherein the concentration of the VIII group metal on the metal fluoride is comprised between 0.1% and 10% with respect to the catalyst total weight, preferably between 1% and

2% by weight.

6. A process according to claims 1-5 wherein the used catalyst amount is in the range 1%-10%, preferably 1%-5% by weight with respect to the peroxidic perfluoropoly-ether.

RISERVA DI LETTERA DI INCASSO

REG. A

DATA DI DEPOSITO 01/08/2002 A F 2656/031

NUMERO BREVETTO

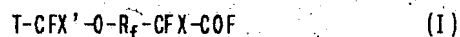
DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO

"PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI PERFLUOROPOLIETERI ACIL-FLUORURO TERMINATI PER RIDUZIONE DEI CORRISPONDENTI PERFLUOROPOLIETERI PEROSSIDICI"

L. RIASSUNTO

Processo per la preparazione di perfluoropolietere di formula



in cui:

T = COF, F, perfluoroalchile C_1-C_3 ;

$$X, X' = -F, -CF_3;$$

$R_f = -(C_2F_4)_m (CF_2CF(CF_3)O)_n (CF_2O)_p (CF(CF_3)O)_q$ -, la somma $n+m+p+q$ varia da 2 a 200,

mediante riduzione con idrogeno dei corrispondenti perfluoro-polieteri perossidici, in presenza di un catalizzatore costituito da metalli dell'VIII gruppo supportati su fluoruri metallici, ad una temperatura da 20°C a 140°C, e ad una pressione tra 1 e 50 atm.

M. DISEGNO

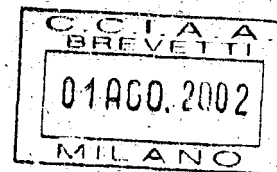


MI 2002A 001733

v

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Via Turati, 12.



* * * * *

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di perfluoropolietteri (PFPE) in cui almeno un terminale è un gruppo acil fluoruro -COF.

Più in particolare l'invenzione si riferisce ad un processo per la preparazione di perfluoropolietteri funzionalizzati con gruppi -COF con conversioni sostanzialmente quantitative e selettività superiore al 95%, preferibilmente superiore al 99%, partendo da perfluoropolietteri perossidici mediante riduzione in presenza di catalizzatori, in cui il catalizzatore presenta una durata elevatissima, anche superiore a sei mesi.

Sono noti nell'arte processi per preparare perfluoropolietteri funzionalizzati con gruppi -COF per dissociazione di perfluoropolietteri mediante un trattamento termico a temperatura compresa tra 150°C e 300°C in presenza di fluoruri, ossidi, ossifluoruri di Al, Ti, V, Co o Ni. Si veda ad esempio USP 4.788.257 e USP 4.755.330. Tuttavia in questi processi si ottiene una miscela di prodotti in cui la quantità di perfluoropolietteri contenenti gruppi -COF è al massimo il 30% in mole.

E' anche nota la riduzione chimica, ad esempio con ioduri

tipo KI oppure con una miscela iodio/SO₂, in ambiente protico, di perfluoropolieteri perossidici a dare derivati funzionali del tipo -COOR in cui R è idrogeno o alchile. La trasformazione dei terminali -COOH eventualmente ottenuti per idrolisi dei corrispondenti esteri in gruppi -COF viene effettuata per fluorurazione con opportuno agente fluorurante (ad esempio SF₄) oppure per clorurazione con SOCl₂ e successivo scambio del cloro con il fluoro mediante il trattamento con un fluoro inorganico. Detta trasformazione richiede procedimenti complessi e molto costosi sul piano industriale. Inoltre in detti processi di riduzione chimica si richiede l'utilizzo di un solvente protico con conseguente aumento dell'impatto ambientale e dei costi complessivi del processo. Si veda ad esempio US 3.847.978.

E' anche noto, ad esempio da US 3.847.978, un processo per la preparazione di perfluoropolieteri funzionali terminati col gruppo -COF mediante riduzione di perfluoropolieteri perossidici con idrogeno in presenza di catalizzatori costituiti da metalli dell'VIII gruppo in forma finemente suddivisa, opzionalmente supportati su carbone o su ossido di alluminio, in presenza o in assenza di un solvente o di un mezzo disperdente liquido. Tuttavia questo processo di riduzione catalitica impiegante i metalli dell'VIII gruppo finemente suddivisi non risulta conveniente in quanto per ottenere velocità di reazione apprezzabili e completa conversione del perossido è

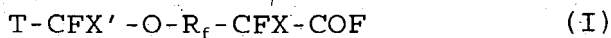
OV

richiesta un'elevata quantità di catalizzatore. Questo porta ad un aumento dei costi di produzione. Inoltre l'uso di metalli finemente suddivisi causa problemi nella gestione dell'impianto in fase di isolamento del prodotto di riduzione. Infatti nella fase di filtrazione del prodotto si hanno significative perdite di catalizzatore a meno che non si usino sistemi molto complicati per il suo recupero. Ciò causa un ulteriore aumento dei costi e una ridotta efficienza del sistema.

L'utilizzo dei metalli supportati su carbone e allumina, come descritto in detto brevetto, è inoltre svantaggioso perché si è osservato un rapido decadimento dell'attività catalitica nel tempo che rende il processo poco conveniente industrialmente.

E' stato ora inaspettatamente e sorprendentemente trovato che è possibile evitare gli inconvenienti dell'arte nota sopra citata con notevoli vantaggi per quanto riguarda la durata del catalizzatore e l'ottenimento di elevate selettività in perfluoropolieteri funzionali contenenti gruppi terminali acil fluoruro -COF con produttività pari ad almeno 1,2 Kg di perfluoropolietero con terminali -COF per grammo di catalizzatore.

Costituisce pertanto un oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di perfluoropolieteri funzionali aventi almeno un terminale acil fluoruro -COF di formula



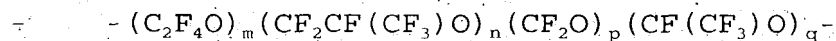


in cui:

T è uguale a COF, F, perfluoroalchile C_1-C_3 ;

X, X', uguali o diversi tra loro, sono F o $-CF_3$;

R_f è scelto tra:



in cui

la somma $n+m+p+q$ varia da 2 a 200,

il rapporto $(p+q)/(m+n+p+q)$ è minore o uguale a 10:100,

preferibilmente compreso tra 0,5:100 e 4:100,

il rapporto n/m varia da 0,2 a 6, preferibilmente da 0,5

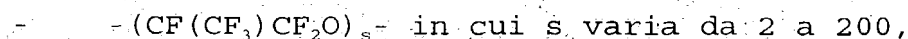
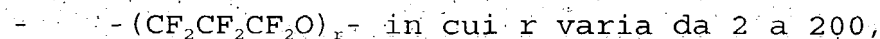
a 3; m, n, p, q, sono uguali o diversi tra loro e quando

m, n variano da 1 a 100, preferibilmente da 1 a 80, allo-

ra p, q variano da 0 a 80, preferibilmente tra 0 e 50; le

unità con indici n, m, p, q, essendo distribuite stati-

sticamente lungo la catena,



mediante riduzione dei corrispondenti perfluoropolietteri con-

tenenti ponti perossidici, ottenibili per fotoossidazione di

tetrafluoroetilene e/o perfluoropropene, impiegando idrogeno

gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da metalli

dell'VIII gruppo supportati su fluoruri metallici, opzional-

mente in presenza di solventi perfluorurati inerti nelle con-

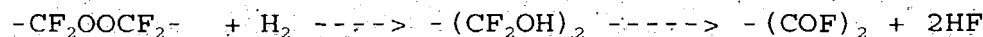
dizioni di reazione, ad una temperatura da 20°C a 140°C,

preferibilmente tra 80°C e 130°C e ad una pressione tra 1 e 50



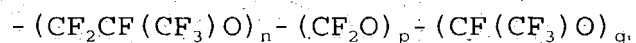
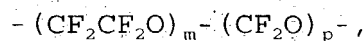
atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm.

La reazione di idrogenazione dei gruppi perossidici può essere schematicamente rappresentata come segue:



Il processo può essere effettuato in continuo o in discontinuo, preferibilmente allontanando l'HF che si forma durante la reazione, ad esempio mediante lo stesso flusso di idrogeno entrante.

Le strutture preferite della catena perfluoroossialchilenica R_f sono scelte tra le seguenti:



in cui gli indici hanno i significati sopra indicati.

Quali metalli dell'VIII gruppo possono essere citati ad esempio Pd, Pt, Rh, preferibilmente Pd.

I fluoruri metallici preferiti utilizzabili come supporti sono fluoruri metallici semplici, complessi o loro miscele, solidi alle condizioni di reazione escludendo quelli che in presenza di HF formano fluoroidrati stabili, quali ad esempio KF o NaF o che presentano una solubilità in HF maggiore del 10% in peso.

Più preferibilmente i fluoruri metallici sono scelti nel gruppo costituito da CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , ancora più preferibilmente CaF_2 .

La concentrazione del metallo dell'VIII gruppo sul sup-

porto è compresa tra lo 0,1% e il 10% rispetto al peso totale del catalizzatore, preferibilmente tra l'1% e il 2% in peso.

La quantità di catalizzatore utilizzata è compresa tra l'1% e il 10%, preferibilmente tra l'1% e il 5% in peso rispetto al perfluoropolietere perossidico da ridurre.

Seguono alcuni esempi illustrativi ma non limitativi dell'invenzione

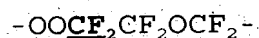
ESEMPI

- Il potere ossidante (PO) del perfluoropolietere perossidico, definito come grammi di ossigeno attivo per 100 grammi di prodotto, viene determinato facendo reagire una quantità nota di perfluoropolietere perossidico sciolto in un solvente fluorurato inerte (Algofrene 113) con una soluzione alcolica di ioduro di sodio e titolando potenziometricamente, con una soluzione a titolo noto di sodio tiosolfato, lo iodio liberatosi da tale reazione.
- Il peso molecolare medio numerico, il contenuto di gruppi terminali $-COF$ e il rapporto C_2F_4O/CF_2O nel PFPE vengono determinati mediante spettroscopia $NMR^{19}F$ (spettrofotometro Varian XL 200). Si riportano gli assegnamenti dei picchi caratteristici del PFPE perossidico e del PFPE fluoruro acilico.

PFPE perossidico:

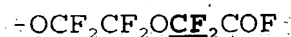
$-OOCF_2OCF_2CF_2O-$ chemical shift = -64,1 ppm

$-OOCF_2OCF_2O-$ chemical shift = -66,1 ppm



chemical shift = -95 ppm

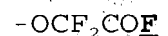
PFPE fluoruro:



chemical shift = -77 ppm



chemical shift = -79 ppm



chemical shift = +12 ppm

Esempio 1

In un'autoclave in AISI 316 da 0,5 l, agitata, incamiciata con possibilità di riscaldamento/raffreddamento, munita di:

- pescante con setto filtrante in AISI utilizzato sia per l'introduzione dell'idrogeno o dell'azoto, sia per la filtrazione del prodotto a fine reazione,
- sonda per la lettura della temperatura,
- condensatore (separatore gas/liquido) con ritorno della fase liquida in autoclave e con l'uscita dei gas collegata attraverso una valvola di regolazione della pressione ad un abbattitore a circolazione di potassa,

vengono caricati 10 g di catalizzatore costituito da Pd supportato su CaF_2 , contenente l'1,5% in peso di Pd rispetto al peso del catalizzatore, e 400 g di perfluoropolietere perossidico ottenuto per fotoossidazione del tetrafluoroetilene preparato secondo il brevetto US 3.847.978, avente un peso molecolare medio numerico pari a 83.400 in cui $m/p = 0,75$, ed un $(PO) = 1,03$.

Si scalda in flusso di azoto a 125-130°C e si introduce idrogeno per 30 minuti con un flusso di 15 NL/h ad una pres-

sione di esercizio di 3 atm. Si raffredda a 20°C in flusso di azoto e si campiona per controllare analiticamente il potere ossidante. A reazione completa, cioè al raggiungimento di un PO pari a zero, si scaricano mediante filtrazione 185 g di prodotto mentre 145 g dello stesso rimangono in autoclave per essere utilizzati come solvente per le prove successive e per l'esempio successivo.

Il prodotto viene caratterizzato mediante NMR¹⁹F e risulta essere un fluoruro acido di formula (I) in cui $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, e risulta avere un peso molecolare medio numerico pari a 1.500, $m/p = 0,75$, ed una funzionalità media dovuta ai gruppi $-\text{COF}$ pari a 1,96.

La prova è stata ripetuta con le stesse modalità utilizzando ogni volta ca. 300 g dello stesso perfluoropolietere perossidico e il catalizzatore usato nella prova precedente. Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia disattivazione del catalizzatore.

Esempio 2

Nell'apparecchiatura dell'esempio 1 contenente 145 g del fluoruro acido ottenuto, si caricano 10 g di catalizzatore Pd/BaF_2 contenente l'1,5% in peso di Pd rispetto al peso del catalizzatore e 350 g del perfluoropolietere perossidico utilizzato nell'esempio 1.

Si scalda in flusso di azoto a 125-130°C e si introduce idrogeno per 30 minuti con un flusso di 15 ml/h ad una pres-



sione di esercizio di 3 atm. Si raffredda a 20°C in flusso di azoto e si campiona per controllare analiticamente il potere ossidante. A reazione completa, si scaricano mediante filtrazione 120 g di prodotto mentre 145 g dello stesso rimangono in autoclave per essere utilizzati come solvente per le prove successive e per l'esempio successivo.

Il prodotto viene caratterizzato mediante NMR¹⁹F e risulta essere un fluoruro acido di formula (I) in cui $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, e risulta avere un peso molecolare medio numerico pari a 1.540, $m/p = 0,75$, ed una funzionalità media dovuta ai gruppi $-\text{COF}$ pari a 1,96.

La prova è stata ripetuta con le stesse modalità utilizzando ogni volta ca. 300 g dello stesso perfluoropolietere perossidico e il catalizzatore usato nella prova precedente. Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia disattivazione del catalizzatore.

Esempio 3

Nell'apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano 10 g di catalizzatore Pd/AlF_3 contenente l'1,5% in peso di Pd rispetto al peso di catalizzatore e 300 g del perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1. Si scalda in flusso di azoto a 125-130°C e si introduce idrogeno per 30 minuti con un flusso di 15 NL/h ad una pressione di esercizio di 3 atm. Si raffredda a 20°C in flusso di azoto e si campiona per controllare analiticamente il potere ossidante. A reazione completa, si

scaricano mediante filtrazione 100 g di prodotto mentre 145 g dello stesso rimangono in autoclave per essere utilizzati come solvente per le prove successive e per l'esempio successivo.

Il prodotto viene caratterizzato mediante NMR¹⁹F e risulta essere un fluoruro acido di formula (I) in cui $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, e risulta avere un peso molecolare medio numerico pari a 1.520, $m/p = 0,75$, ed una funzionalità media dovuta ai gruppi COF pari a 1,96.

La sperimentazione viene ripetuta con le stesse modalità ricaricando ogni volta ca. 300 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1 e il catalizzatore usato nella prova precedente. Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia disattivazione del catalizzatore.

Esempio 4

Nell'apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano 10 g di catalizzatore Pd/MgF₂ contenente l'1,5% in peso di Pd rispetto al peso del catalizzatore, e 388 g del perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1. Si scalda in flusso di azoto a 125-130°C e si introduce idrogeno per 30 minuti con un flusso di 15 NL/h ad una pressione di esercizio di 3 atm. Si raffredda a 20°C in flusso di azoto e si campiona per controllare analiticamente il potere ossidante. A reazione completa, si scaricano mediante filtrazione 175 g di prodotto mentre 145 g dello stesso rimangono in autoclave per essere utilizzati come solvente per le prove successive e per l'esempio successivo.

Il prodotto viene caratterizzato mediante NMR¹⁹F e risulta essere un fluoruro acido di formula (I) in cui $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, e risulta avere un peso molecolare medio numerico pari a 1.500, $m/p = 0,75$, e una funzionalità media dovuta ai gruppi COF pari a 1,96.

La sperimentazione viene ripetuta con le stesse modalità ricaricando ogni volta ca. 300 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1 e il catalizzatore usato nella prova precedente. Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia disattivazione del catalizzatore.

Esempio 5 (confronto)

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1, si caricano 3 g di un catalizzatore Pd/C contenente il 5% in peso di Pd rispetto al peso del catalizzatore e 300 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1. Si procede poi come descritto nell'esempio 1 e, a reazione completata ($PO = 0$), si ottengono 102 g di prodotto che mediante filtrazione vengono scaricati, mentre 145 g dello stesso prodotto rimangono in autoclave per essere utilizzati come solvente per le prove successive e per l'esempio successivo.

Il prodotto viene caratterizzato mediante NMR¹⁹F e risulta essere un fluoruro acido di formula (I) in cui $T = \text{COF}$, $X = \text{F}$, $n = q = 0$, e risulta avere un peso molecolare medio numerico pari a 1.500, $m/p = 0,75$, e una funzionalità media dovuta ai gruppi COF pari a 1,96.

La prova è stata ripetuta con le stesse modalità utilizzando ca. 300 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1 e il catalizzatore usato nella prova precedente.

Il prodotto ottenuto in questa seconda prova mostra un PO pari a 0,11, valore che evidenzia una incompleta riduzione del perfluoropolietere perossido.

Dopo cinque riutilizzi il catalizzatore è completamente disattivato.

Esempio 6 (confronto)

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1, si caricano 3 g di un catalizzatore Pd/BaSO_4 contenente il 5% in peso di Pd rispetto al peso del catalizzatore e 300 g di perfluoropolietere perossidico utilizzato nell'esempio 1. Si procede poi come descritto nell'esempio 1 e, a reazione completata ($\text{PO} = 0$), si ottengono 104 g di prodotto che mediante filtrazione vengono scaricati, mentre 145 g dello stesso rimangono in autoclave per essere utilizzati come solvente per le prove successive.

Il prodotto viene caratterizzato mediante NMR^{19}F e risulta essere un fluoruro acido di formula (I) in cui $\text{T} = \text{COF}$, $\text{X} = \text{F}$, $n = q = 0$, e risulta avere un peso molecolare medio numerico pari a 1.496, $m/p = 0,75$, funzionalità media dovuta ai gruppi COF pari a 1,96.

La prova è stata ripetuta con le stesse modalità utilizzando ca. 300 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio



1 e il catalizzatore usato nella prova precedente. Dopo otto prove consecutive non si ha conversione completa (PO residuo = 0,09).

Dopo undici riutilizzi risulta un PO residuo pari a 0,81.

Esempio 7

In un provettone in materiale polimerico fluorurato da 50 ml tappato, agitato con magnete e munito di un tubicino pescante per introdurre idrogeno e azoto a pressione atmosferica e di un'uscita collegata ad un contabolle per visualizzare il flusso dei gas, vengono caricati 15,2 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1 e 0,45 g di catalizzatore Pd/CaF₂ contenente l'1,5% di Pd in peso rispetto al peso del catalizzatore.

Si scalda a 120-125°C e si introduce idrogeno dal pescante controllando il flusso in uscita dal contabolle.

Si idrogena per circa 4 ore. Si raffredda a temperatura ambiente in flusso di azoto e si scarica il prodotto mediante filtrazione.

L'analisi NMR¹⁹F mostra la scomparsa dei legami perossidici e la loro completa trasformazione nei corrispondenti acil fluoruri.

La prova viene ripetuta con le stesse modalità caricando ogni volta il catalizzatore recuperato dalla prova precedente e ca. 15 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1.

Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia

disattivazione del catalizzatore.

Esempio 8

Si ripete l'esempio 7 utilizzando 14,99 g di perfluoropolietere perossidico e 0,45 g di catalizzatore Pt/CaF₂ contenente l'1,5% in peso di Pt rispetto al peso del catalizzatore.

Si ripetono le operazioni dell'esempio precedente. Dopo 4 ore si raffredda a temperatura ambiente in flusso di azoto e si recupera il prodotto per filtrazione.

L'analisi NMR¹⁹F mostra la scomparsa dei legami perossidici e la completa trasformazione dei perfluoropolieterei perossidici nei corrispondenti acil fluoruri.

La prova viene ripetuta con le stesse modalità ricaricando ogni volta il catalizzatore recuperato dalla prova precedente e ca. 15 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1.

Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia disattivazione del catalizzatore.

Esempio 9

Si ripete l'esempio 7 utilizzando 15,14 g di perfluoropolietere perossidico e 0,45 g Rh/CaF₂ contenente l'1,5% di Rh in peso rispetto al catalizzatore.

Si ripetono le operazioni dell'esempio precedente. Dopo 4 ore si raffredda a temperatura ambiente in flusso di azoto e si recupera il prodotto per filtrazione.

L'analisi NMR¹⁹F mostra la scomparsa dei legami perossi-

dici e la completa trasformazione dei perfluoropolietere perossidici nei corrispondenti acil fluoruri.

La prova viene ripetuta con le stesse modalità ricaricando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente e ca. 15 g di perfluoropolietere perossidico.

Dopo un ciclo di 30 prove consecutive non si evidenzia disattivazione del catalizzatore.

Esempio 10 (confronto)

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 7 vengono introdotti 10 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1 e 0,3 g di catalizzatore Pd/CaF₂ contenente l'1,5% in peso di Pd rispetto al peso del catalizzatore.

Si scalda sino a raggiungere la temperatura di 130°C e si lascia a tale temperatura per 5 ore senza alimentare idrogeno.

Si raffredda a temperatura ambiente, si diluisce con solvente fluorurato inerte e si recupera il prodotto per filtrazione. Il solvente viene distillato a bassa temperatura (40°C) e a pressione ridotta mentre il prodotto viene analizzato mediante titolazione e analisi NMR. La struttura del perfluoropolietere perossidico iniziale e il suo PO risultano invariati.

Esempio 11 (confronto)

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 7, vengono introdotti 10 g di perfluoropolietere perossidico dell'esempio 1 e 0,3 g di catalizzatore Pd/CaF₂ contenente l'1,5% in peso

di Pd rispetto al peso del catalizzatore.

Si scalda sino a raggiungere la temperatura di 150°C e si lascia a tale temperatura per 5 ore senza alimentare idrogeno.

Si raffredda a temperatura ambiente, si diluisce con solvente fluorurato inerte e si recupera il prodotto per filtrazione.

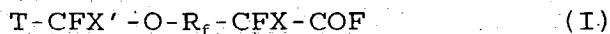
Si distilla il solvente a bassa temperatura (40°C) e a pressione ridotta mentre il prodotto viene analizzato mediante titolazione e analisi NMR.

Il PO del prodotto ottenuto risulta essere pari a 0,95, corrispondente ad una conversione dei gruppi perossidici pari al 5% con formazione di 0,1 mmol di gruppi -COF (20% del convertito).



RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di perfluoropolietere aventi almeno un terminale -COF di formula

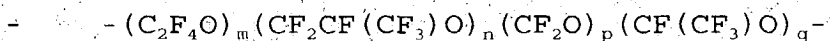


in cui:

T è uguale a COF, F, perfluoroalchile C_1-C_3 ;

X, X', uguali o diversi tra loro, sono F o $-CF_3$;

R_f è scelto tra:



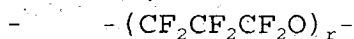
in cui

la somma $n+m+p+q$ varia da 2 a 200,

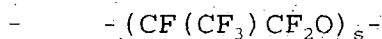
il rapporto $(p+q)/(m+n+p+q)$ è minore o uguale a 10:100, preferibilmente compreso tra 0,5:100 e 4:100, il rapporto n/m varia da 0,2 a 6, preferibilmente da 0,5 a 3;

m, n, p, q sono uguali o diversi tra loro e quando m, n variano da 1 a 100, preferibilmente da 1 a 80, allora p, q variano da 0 a 80, preferibilmente tra 0 e 50;

le unità con indici n, m, p, q , essendo distribuite statisticamente lungo la catena,



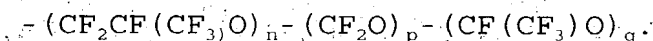
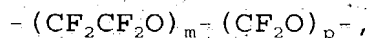
in cui r varia da 2 a 200,



in cui s varia da 2 a 200,

mediante riduzione dei corrispondenti perfluoropolietere contenenti ponti perossidici, impiegando idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da metalli dell'VIII gruppo supportati su fluoruri metallici, opzionalmente in presenza di solventi perfluorurati inerti, ad una temperatura da 20°C a 140°C, preferibilmente tra 80°C e 130°C e ad una pressione tra 1 e 50 atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui R_f è scelto nel gruppo formato da:



3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il metallo dell'VIII gruppo è Pd, Pt, Rh, preferibilmente Pd.
4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui il fluoruro metallico è scelto nel gruppo formato da CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , preferibilmente CaF_2 .
5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4 in cui la concentrazione del metallo dell'VIII gruppo sul fluoruro metallico è compresa tra lo 0,1% e il 10% rispetto al peso totale del catalizzatore, preferibilmente tra l'1% e il 2% in peso.
6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui la quantità di catalizzatore utilizzata è compresa tra l'1% e il 10%, preferibilmente tra l'1% e il 5% in peso rispetto al per-

fluoropolietere perossidico.

Milano, - 1 AGO, 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama

